

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **10-036681**
 (43) Date of publication of application : **10.02.1998**

(51) Int.CI.

C08L101/00
C08K 5/24

(21) Application number : **09-108443**
 (22) Date of filing : **25.04.1997**

(71) Applicant : **OTSUKA CHEM CO LTD**
 (72) Inventor : **MAEKAWA TSUKASA
 TAKAO TOSHITOMO
 TOMOTAKI YOSHIHISA
 KAMIYA KAZUYUKI
 ABE YOSHINOBU**

(30) Priority

Priority number : **08106647** Priority date : **26.04.1996** Priority country : **JP****(54) DEODORANT RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a deodorant resin composition having a persistent deodorizing effect by mixing a synthetic resin with a hydrazide compound.

SOLUTION: This composition is obtained by mixing 100 pts.wt. synthetic resin (e.g. polyvinyl chloride, polyolefin, epoxy resin or polyurethane) with 0.2–20 pts.wt. at least one hydrazide compound selected among monohydrazide compounds represented by the formula: R—CO—NHNH₂ (R is H, an alkyl or a (substituted) aryl), dihydrazide compounds represented by the formula: H₂NHN—X—NHNH₂ (X is —CO—, —CO—A—CO—; and A is an alkylene or an arylene), and polyhydrazide compounds.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	25.04.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3069845
[Date of registration]	26.05.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

**JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The deodorization nature resin constituent containing the synthetic-resin 100 weight section, and the hydrazide compound 0.2 – 20 weight sections.

[Claim 2] The deodorization nature resin constituent containing the synthetic-resin 100 weight section, the hydrazide compound 0.2 – 20 weight sections, and a foaming agent 0.2 – 30 weight sections.

[Claim 3] The deodorization nature resin constituent according to claim 1 or 2 whose hydrazide compound is at least one sort chosen from a dihydrazide compound and the poly hydrazide compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a deodorization nature resin constituent. In more detail, this invention can maintain the deodorization effectiveness which continued and was excellent in the long period of time, for example, relates to a deodorization nature resin constituent useful as a coating material etc.

[0002]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] With the remarkable improvement in a living standard, a more comfortable living environment and work environment come to be searched for, and various problems are raised in recent years. For example, many offensive odor components, such as an acetaldehyde contained in the smoke of tobacco, ammonia, a trimethylamine, a mercaptan, and a hydrogen sulfide, adhere to the interior of a room of vehicles, such as hair, clothes, an indoor wall, furniture, a carpet, and an automobile, an electric car, etc., and remaining as an offensive odor is mentioned to one of the causes by which the antismoking movement prospers. Moreover, it sets in the latest new-building residence, and the new synthetic building materials which sank in or applied chemicals, such as formaldehyde, are used abundantly, this chemical carries out evaporation distribution in large quantities, and serves as an offensive odor, a living environment is worsened and also ruining one's health of a resident further poses a big problem.

[0003] As a means to remove [offensive odor / such] (deodorization), although use of an air cleaner, an air-conditioner, etc. is common, the effectiveness is insufficient. Various proposals are made also about approaches other than such a mechanical deodorization means. For example, carrying out spinning of the acrylic resin which gave the deodorization function by reforming, fibrosing, processing this, and manufacturing the carpet and curtain of deodorization nature is performed. However, its deodorization effectiveness is inadequate, and since reforming of acrylic resin takes high cost further to this approach, it is not industrially advantageous.

[0004] Moreover, covering the deodorization nature coating material containing a synthetic-resin matrix and deodorization nature catalysts, such as an acrylic resin emulsion, to the base material which has various kinds of quality of the materials and configurations is also performed. As a typical deodorization nature catalyst, the combination of a perlite, a zeolite, silica gel, activated carbon, a ferrous sulfate, and L-ascorbic acid etc. can be mentioned, for example. A perlite, a zeolite, silica gel, and activated carbon are catalysts which adsorb a smell physically among these. On the other hand, if ultraviolet rays hit, active oxygen will occur, and the combination of a ferrous sulfate and L-ascorbic acid has the function in which this oxidizes and deodorizes an offensive odor component. However, although the conventional coating material containing these catalysts demonstrates the suitable deodorization effectiveness in early stages of use, there is a life in the effectiveness and long-term durability is not expectable.

[0005] Furthermore, it has the fatal fault that the various above-mentioned deodorization means of the removal effectiveness of aldehydes, such as an acetaldehyde which accounts for a big rate also in the offensive odor component of tobacco, and formaldehyde which carries out distributed evaporation from new synthetic building materials, are insufficient.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, this invention person succeeded in obtaining a new deodorization nature resin constituent, and completed this invention.

[0007] That is, this invention relates to following (1) and the deodorization nature resin constituent of (2).

[0008] (1) The deodorization nature resin constituent containing the synthetic-resin 100 weight section, and

the hydrazide compound 0.2 – 20 weight sections (henceforth "the 1st constituent").

[0009] (2) The deodorization nature resin constituent containing the synthetic–resin 100 weight section, the hydrazide compound 0.2 – 20 weight sections, and a foaming agent 0.2 – 30 weight sections (henceforth "the 2nd constituent").

[0010] In addition, unless it refuses especially, the 1st constituent of the above and the 2nd constituent are collectively called deodorization nature resin constituent of this invention.

[0011] The deodorization nature resin constituent of this invention has effectiveness remarkable in deodorization of aldehydes, such as an offensive odor component of the smoke of tobacco especially an acetaldehyde, and formaldehyde that carries out distributed evaporation from new synthetic building materials, and has the desirable property that the deodorization effectiveness which was moreover excellent continues and continues at a long period of time.

[0012] Especially as for the coating film and mold goods which the 2nd constituent of this invention is made to foam and are obtained, the aforementioned desirable property becomes much more remarkable.

[0013] The deodorization nature resin constituent of this invention depends on the hydrazide radical in a hydrazide compound combining that such remarkable effectiveness is shown with offensive odor components, such as an acetaldehyde, formaldehyde, etc. easily. Furthermore, it is thought that it has contributed that the hydrazide radical which once adsorbed offensive odor components, such as an acetaldehyde and formaldehyde, were gradually re-emitted to people by moisture [minute amount / in air] by the concentration of extent which is not sensed for the sense of smell, and became free again also carries out joint adsorption of the new offensive odor component etc. from having the property in which to the aforementioned association is hydrolyzed at a reaction with water, and an acetaldehyde, formaldehyde, etc. are re-emitted.

[0014] Furthermore, air bubbles detailed in the coating film after foaming, mold goods, etc. distribute to homogeneity, and it is considered to be because for the surface area in contact with air to increase remarkably that the effectiveness of the 2nd constituent of this invention is further excellent.

[0015]

[Embodiment of the Invention] In the 1st constituent of this invention, it is not restricted especially as synthetic resin, but is easy to be well-known. For example, a polyvinyl chloride, polyolefine (polyethylene, polypropylene, etc.), A methacryl resin, polyvinyl alcohol, aceto acetylation polyvinyl alcohol, ABS plastics, vinylidene chloride resin, vinyl acetate resin, a polyamide, polyacetal, Thermoplastics, such as a polycarbonate, denaturation polyphenylene ether polysulfone, and a polyphenylene sulfide, An epoxy resin, xylene resin, guanamine resin, diallyl phthalate resin, Thermosetting resin, such as vinyl ester resin, phenol resin, unsaturated polyester, furan resin, polyimide, polyurethane, maleic resin, melamine resin, and a urea resin, etc. can be mentioned.

[0016] Also in these, as thermoplastics, a polyvinyl chloride, polyolefines (polyethylene, polypropylene, etc.), a methacryl resin, polyvinyl alcohol, aceto acetylation polyvinyl alcohol, ABS plastics, etc. are desirable, and a polyvinyl chloride, especially polyolefine, etc. are desirable. Moreover, as thermosetting resin, phenol resin, a urea resin, melamine resin, unsaturated polyester, an epoxy resin, silicone resin, polyurethane, etc. are desirable and an epoxy resin, especially polyurethane, etc. are desirable, for example. Moreover, various synthetic–resin emulsions can also be used in this invention. As a synthetic–resin emulsion, for example A vinyl acetate polymer emulsion, An ethylene–vinyl acetate polymer emulsion, a vinyl acetate–bar SATETO copolymer emulsion, An ethylene–vinyl acetate–vinyl chloride copolymer emulsion, an ethylene–vinyl acetate–acrylic ester copolymer emulsion, An acrylic ester polymer emulsion, an acrylic ester–styrene copolymer emulsion, The synthetic–resin emulsion manufactured according to emulsion polymerizations, such as a vinyl chloride polymer emulsion, an urethane polymer emulsion, a silicone polymer emulsion, and an epoxy polymer emulsion, solution polymerization, etc. can be mentioned.

[0017] In the 1st constituent of this invention, it is not restricted especially as a hydrazide compound, but the mono–hydrazide compound which has one hydrazide radical in a molecule, the dihydrazide compound which has two hydrazide radicals in a molecule, the poly hydrazide compound which has three or more hydrazide radicals in a molecule can be mentioned.

[0018] As an example of a mono–hydrazide compound, it is general formula R–CO–NHNH₂, for example. (1) R shows among [type the aryl group which has had the hydrogen atom, the alkyl group, or the substituent.] It can come out and the mono–hydrazide compound expressed can be mentioned.

[0019] In the above–mentioned general formula (1), the straight chain–like alkyl group of the carbon numbers 1–12, such as a methyl group, an ethyl group, n–propyl group, n–butyl, n–pentyl radical, n–hexyl group, n–heptyl

radical, n-octyl radical, n-nonyl radical, n-decyl group, and n-undecyl radical, can be mentioned as an alkyl group shown by R, for example. As an aryl group, for example, a phenyl group, a biphenyl radical, a naphthyl group, etc. can be mentioned, and a phenyl group is desirable also in these. Moreover, as a substituent of an aryl group, a straight chain or branched-chain alkyl groups of carbon numbers 1-4, such as halogen atoms, such as a hydroxyl group, a fluorine, chlorine, and a bromine, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, tert-butyl, and iso-butyl, etc. can be mentioned, for example.

[0020] More specifically as a hydrazide compound of the above-mentioned general formula (1), lauryl acid hydrazide, salicylic-acid hydrazide, HORUMU hydrazide, the aceto hydrazide, propionic-acid hydrazide, para-hydroxybenzoic-acid hydrazide, naphthoic-acid hydrazide, 3-hydroxy-2-naphthoic-acid hydrazide, etc. can be illustrated.

[0021] As an example of a dihydrazide compound, it is general formula H₂NHN-X-NHH₂, for example. (2) Radical-CO- or radical-CO-A-CO- is shown by the inside X of [type. A shows an alkylene group or an arylene radical.] It can come out and the dihydrazide compound expressed can be mentioned.

[0022] In the above-mentioned general formula (2), the straight chain-like alkylene group of the carbon numbers 1-12, such as a methylene group, ethylene, a trimethylene radical, a tetramethylen radical, a pentamethylene radical, a hexamethylene radical, a heptamethylene radical, an octamethylene radical, a nonamethylene radical, a deca methylene group, and an undecamethylene radical, can be mentioned as an alkylene group shown by A, for example. As a substituent of an alkylene group, a hydroxyl group etc. can be mentioned, for example. As an arylene radical, for example, a phenylene group, a biphenylene radical, a naphthylene radical, anthrylene group, a phenan tolylene radical, etc. can be mentioned, and a phenylene group, a naphthylene radical, etc. are desirable also in these. As a substituent of an arylene radical, the same thing as the substituent of the above-mentioned aryl group can be mentioned.

[0023] Dibasic acid dihydrazide, such as oxalic acid dihydrazide, malonic-acid dihydrazide, succinic-acid dihydrazide, adipic-acid dihydrazide, azelaic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, dodecane-diacid dihydrazide, maleic-acid dihydrazide, fumaric-acid dihydrazide, diglycolic acid dihydrazide, tartaric-acid dihydrazide, malic-acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, terephthalic-acid dihydrazide, dimer acid dihydrazide, 2, and 6-naphthoic-acid dihydrazide, etc. is specifically-[the dihydrazide compound of the above-mentioned general formula (2)] mentioned. Furthermore, various dibasic acid dihydrazide compound [of a publication], 2, and 4-JIHIDORAJINO-6-methylamino-sym-triazine etc. can be used for JP,2-4607,B as dihydrazide of this invention.

[0024] Specifically, the poly hydrazide compound can illustrate polyacrylic acid hydrazide etc.

[0025] Also in these, a dihydrazide compound is desirable, especially dibasic acid dihydrazide is desirable, and adipic-acid dihydrazide is much more desirable.

[0026] The above-mentioned hydrazide compound is independent in one sort, or can mix and use two or more sorts. the 1st constituent of this invention — setting — a hydrazide compound — the synthetic-resin 100 weight section — receiving — usually — 0.2 — 20 weight section — 0.5-10 weight section combination is carried out preferably. There is a possibility that the long-term deodorization engine performance may fall, under in the 0.2 weight section. On the other hand, if 20 weight sections are exceeded, the physical properties of the goods fabricated and obtained etc. may change and it may be unable to apply to a desired application.

[0027] The 2nd constituent of this invention blends a foaming agent with the 1st constituent of the above further. By heating the constituent obtained and making it foam, air bubbles detailed in the coating film after foaming, mold goods, etc. distribute to homogeneity, the surface area in contact with air increases remarkably, and the deodorization effectiveness improves further.

[0028] It is not restricted especially as a foaming agent, but it can be used according to the class of synthetic resin to be used, the purpose of using deodorization nature foaming gained, choosing suitably from a well-known organic system foaming agent and an inorganic system foaming agent. As an organic system foaming agent, for example An AZOJI carvone amide, azobisisobutyronitril, To azo, azo compounds, such as a KISAHIDORO benzonitrile, benzenesulphonyl hydrazide, A p and p'-oxy-screw (benzenesulphonyl hydrazide), p-tosyl hydrazide, Sulfonylhydrazide compounds, such as diphenylsulfone-3,3'-disulfonylhydrazide and diphenyloxide-4,4'-disulfonylhydrazide, Nitroso compounds, such as N and N-dinitrosopentamethylenetetramine, N, N'-dinitroso-N, and N'-dimethylterephthalamide, Azide system compounds, such as phthalazide and p-tert-butyl bends azide, etc. can be mentioned, also in these, an azo compound is desirable and an AZOJI carvone amide is still more desirable. As an inorganic system foaming agent, sodium bicarbonate, an ammonium carbonate, etc. can be mentioned, for example. Moreover, gases, such as a carbon dioxide, Freon, methylene dichloride, a

pentane, and air, can also be used. For example, if the water of optimum dose is added in polyurethane in order to make polyurethane foam, the isocyanate and water which are one component of polyurethane will react, a carbon dioxide will generate, and, thereby, foam will be formed. It is usually good 0.2 – 30 weight section and to make the loadings of a foaming agent into 0.5 – 20 weight section preferably to the synthetic-resin 100 weight section. Under in the 0.2 weight section, since there are few amounts of the gas which a foaming agent decomposes and emits or the amount of the gas generated by the amount or reaction of a gas-like object required for foaming decreases, there is a possibility that desired foam may not be obtained. A fault, like since the amount of the gas which a foaming agent will decompose and will be emitted on the other hand if 30 weight sections are exceeded increases and it becomes high [gas pressure], a resin constituent cannot bear this capacity and gas pressure, resin cannot bear [as opposed to /in that the air bubbles of foam become big and rough *** / expansion], but a cellular collapse arises or a problem is in environmental pollution or safety further arises.

[0029] In addition, the expansion ratio of the foam which the 2nd constituent is made to foam and is obtained is preferably 1.2 to 60 times better to consider as 1.5 to 50 times more preferably, when the deodorization effectiveness and its durability are taken into consideration.

[0030] In the deodorization nature resin constituent of this invention, surface treatment by the coupling agent can also be performed to the above-mentioned hydrazide compound for the purpose which raises miscibility with synthetic resin further.

[0031] A thing well-known as a coupling agent can be used, for example, a silane system coupling agent, a titanate system coupling agent, an aluminate coupling agent, the Lynn system coupling agent, etc. can be mentioned. As an example of a silane system coupling agent, for example gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, Amino silane system coupling agents, such as N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane and gamma-YUREIDO propyl triethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, Epoxy silane system coupling agents, such as gamma-glycidyloxypropyl trimethoxysilane and gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, Vinyl trichlorosilane, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, Vinylsilane system coupling agents, such as a vinyl tris (beta-methoxyethoxy) silane, Mercapto silane system coupling agents, such as gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, Acrylic silane system coupling agents, such as gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, gamma-chloropropyltrimetoxysilane, general formulas, such as trifluoromethyl trimethoxysilane RSi (OR')₃ — [—R shows among a formula a with a carbon number of about one to four which one piece or two halogen atoms or more may permute straight chain, or a branched-chain alkyl group, and, as for R', a with a carbon number of about one to four straight chain or a branched-chain alkyl group is shown.] It can come out and the alkyltrialkoxysilane expressed can be mentioned. As an example of a titanate system coupling agent For example, isopropylstearoyl titanate, isopropyl tris-isodecyl benzenesulphonyl titanate, Isopropyl tris-n-DESHIRU benzenesulphonyl titanate, isopropyl tris (dioctyl pyrophosphate) titanate, Tetra-isopropyl-screw (dioctyl phosphite) titanate, Tetra-octyl-screw (JITORIDE sill phosphite) titanate, tetrapod (2 and 2-diaryl oxymethyl-1-butyl)-screw (G tridecyl phosphite) titanate, Screw (dioctyl pyrophosphate) oxy-acetate titanate, Screw (dioctyl pyrophosphate) ethylene titanate, isopropanal PIRUTORI octanoyl titanate, Isopropyldimethacryl isostearoyltitanate, isopropyl ISOSUTEAROIRUJI acrylic titanate, Isopropanal PIRUTORI (dioctyl phosphate) titanate, isopropyl TORIKUMIRU phenyl titanate, Isopropanal PIRUTORI (N-aminoethyl aminoethyl) titanate, JIKUMIRU phenoxy acetate titanate, JISO stearoyl ethylene titanate, etc. can be mentioned. As an example of an aluminate coupling agent, it is aluminum, for example. A monoacetyl acetone-screw (ethyl acetoacetate), aluminum Tris (acetyl acetate), aceto alkoxy aluminum JISOPUROPIRETO, etc. can be mentioned. As a Lynn system coupling agent, for example Acryloyloxyethyl FUTARUOKISHI ethyl diethyl phosphate, JI (methacryloiloxy-ethyl FUTARU oxy-ethyl) diethyl pyrophosphate, JI (methacryloiloxy-ethyl FUTARU oxy-ethyl) methyl phosphite, JI (methacryloiloxy-ethyl FUTARU oxy-ethyl) phosphate, JI (acryloyloxyethyl FUTARU oxy-ethyl) pyrophosphate, JI (methacryloiloxy-ethyl FUTARU oxy-ethyl) phosphite, Methacryloiloxy-ethyl MAREOKISHI ethyl diethyl phosphate, JI (acryloyloxyethyl MAREOKISHI ethyl) diethyl pyrophosphate, JI (methacryloiloxy-ethyl MAREOKISHI ethyl) ethylphosphite, JI (acryloyloxyethyl MAREOKISHI ethyl) phosphate, JI (methacryloiloxy-ethyl MAREOKISHI ethyl) pyrophosphate, JI (acryloyloxyethyl MAREOKISHI ethyl) phosphite, methacryloiloxy-ethyl SUKUSHINOKISHI ethyl diethyl phosphate, JI (methacryloiloxy-ethyl SUKUSHIN oxy-ethyl) dimethyl pyrophosphate, JI (methacryloiloxy-ethyl SUKUSHIN

oxy-ethyl) ethylphosphite, JI (methacryloxy-ethyl SUKUSHIN oxy-ethyl) phosphate, JI (methacryloxy-ethyl SUKUSHIN oxy-ethyl) pyrophosphate, JI (methacryloxy-ethyl SUKUSHIN oxy-ethyl) phosphite, JI (N-acrylic aminomethyl) phosphite, JI (N-acrylic aminomethyl) pyrophosphate, JI (N-acrylic aminomethyl) phosphate, etc. can be mentioned. A silane system coupling agent, an aluminate coupling agent, etc. are desirable also in the above-mentioned coupling agent. This coupling agent is independent in one sort, or it may be used for two or more sorts by it, mixing. In performing surface treatment using a coupling agent, each various approach that a wet method, dry process, etc. are conventionally well-known is employable, for example.

[0032] Inorganic whiskers other than the above-mentioned indispensable component, such as well-known minerals bulking agents, such as fused silica, a crystal silica, an aluminum hydroxide, an alumina, white carbon, and carbon black, a potassium titanate whisker, a calcium silicate whisker, a boric-acid aluminum whisker, a boric-acid magnesium whisker, and a silicic acid zinc whisker, may be contained in the deodorization nature resin constituent of this invention as reinforcement and/or a bulking agent.

[0033] Furthermore, well-known plastics additives, such as an anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antistatic agent, a flame retarder, a coloring agent, and an antifungal agent, may be contained in the deodorization nature resin constituent of this invention.

[0034] The deodorization nature resin constituent of this invention can be manufactured according to the conventionally well-known approach of carrying out specified quantity combination of each above-mentioned component, and mixing.

[0035] The deodorization nature resin constituent of this invention is usually used for synthetic resin with the gestalt which added the powder of a hydrazide compound, the dispersion liquid (liquid which distributed the hydrazide compound to the organic solvent) to an organic solvent, the water solution, the emulsification object, etc. In addition, it cannot be overemphasized that the dispersion liquid, water solution, and emulsification object to an organic solvent can be applied or infiltrated into suitable bases, such as itself, for example, paper, and paper products (for example, wallpaper etc.), fiber and textiles (for example, nonwoven fabric etc.), synthetic resin and its mold goods (for example, a film, a sheet, etc.), wood, and a woody product (for example, building materials, such as a panel and a plywood), and a certain amount of deodorization effectiveness is given by that cause.

[0036] According to a well-known approach, the basis of the suitable quality of the material and a configuration can be coated, or this invention deodorization nature resin constituent of the gestalt which added the powder of a hydrazide compound to synthetic resin can be fabricated to the mold goods of the configuration of arbitration. Here, especially as a basis which can apply the deodorization nature resin constituent of this invention, it is not restricted but paper products (for example, wallpaper etc.), fiber and textiles (for example, nonwoven fabric etc.), synthetic resin and its mold goods (for example, a film, a sheet, etc.), wood and a woody product (for example, building materials, such as a panel and a plywood), a metal, the ceramics, etc. can be mentioned. The mold goods which have deodorization nature can more specifically be obtained by carrying out addition mixing and fabricating the deodorization nature resin constituent of this invention to polyolefines, such as polypropylene and polyethylene. As an example of these mold goods, the air filter for an air-conditioner or air cleaners, a film, a sheet, etc. can be mentioned, for example. Moreover, the deodorization nature resin constituent of this invention which carried out addition mixing of the hydrazide compound is useful as adhesives or a coating to the synthetic resin which is easy to generate formaldehyde, such as a urea-resin, phenol resin, and furan resin, preferably among synthetic resin.

[0037] this invention deodorization nature resin constituent of the gestalt which added the dispersion liquid to the organic solvent of a hydrazide compound to synthetic resin can be used for the application same to synthetic resin as this invention deodorization nature resin constituent of the gestalt which carried out addition mixing of the powder of a hydrazide compound.

[0038] Synthetic resin and this invention deodorization nature resin constituent of the gestalt which carried out addition mixing of the emulsification object of a hydrazide compound can be preferably used as adhesives, a finishing agent (coating), an additive to synthetic resin, etc. at a synthetic-resin emulsion. As a basis which can be applied, it is the same as that of the case of this invention deodorization nature resin constituent of the gestalt which carried out addition mixing of the powder of a hydrazide compound to synthetic resin, and is good for it. When using this invention constituent as adhesives, a water synthetic-resin emulsion is desirable as synthetic resin, and especially the water solution of water-soluble naturally-occurring-polymers compounds, such as a vinyl-acetate-resin system emulsion, an acrylic resin system emulsion, and starch, etc. is desirable. Moreover, what is necessary is just to perform application of this invention constituent to paper and a paper

product, fiber and textiles, wood and a woody product, resin mold goods, etc. by spreading, sinking in, etc. If application on wallpaper is explained as a more concrete example taking the case of what consisted of a synthetic-resin sheet (for example, vinyl-chloride-resin sheet) and nonflammable paper, to synthetic resin, addition mixing can be carried out, and this invention constituent can be sheet-ized, or it can apply to the front face of a synthetic-resin sheet, or can sink in or apply to nonflammable paper. Moreover, this invention constituent can also be used as adhesives at the time of carrying out the laminating of a synthetic-resin sheet and the nonflammable paper. Moreover, if this invention constituent is applied or infiltrated into a nonwoven fabric, it can be used as an air filter for an air-conditioner or air cleaners.

[0039]

[Example] An example and the example of a comparison are given to below, and this invention is explained concretely. That it is in below with the "section" and "%" shall mean the "weight section" and "% of the weight", respectively.

[0040] Each component of the blending ratio of coal (section) shown in examples 1-3 and the example of comparison 1 following table 1 was mixed with the propeller type high-speed agitator, the homogenizer performed emulsification and mixing further, and the paste-like polyvinyl chloride constituent was prepared. Applied this polyvinyl chloride constituent to the flame-proofing paper for wallpaper in the knife coating machine at the thickness of about 0.24mm, left it for 60 seconds with the 135-degree C air-heating furnace, gelled this constituent, left it for 80 seconds in the 200 more-degree C air-heating furnace, the foaming agent in this constituent was made to disassemble, and the polyvinyl chloride foam which foamed in the thickness direction about 4 times was manufactured. The expansion ratio of the obtained polyvinyl chloride foam is written together to Table 1. In addition, in Table 1, that it is with ADH means adipic-acid dihydrazide (it is below the same).

[0041]

[Table 1]

成 分	実 施 例			比較例
	1	2	3	1
ポリ塩化ビニル	100	100	100	100
可塑剤(DOP)	60	60	60	60
安定剤	2.5	2.5	2.5	2.5
顔料(ルチル型二酸化チタン)	10	10	10	10
充填剤(炭酸カルシウム)	75	75	75	75
希釈剤(ミネラルターベン)	5	5	5	5
発泡剤	3	3	3	3
ADH	2	4	6	-
ADH濃度(%)	0.78	1.54	2.29	-
発泡倍率	4.2	4.0	3.9	4.0

[0042] In Table 1, a polyvinyl chloride, a stabilizer, and a foaming agent are specifically as follows.

[0043] Polyvinyl chloride — A paste polyvinyl chloride, average degree of polymerization 750, trade name P SL-675, a stabilizer [by Kaneka Co., Ltd.] — calcium-Na-Zn system compound stabilizer, trade-name mark floor-line-22, a foaming-agent [by Asahi Denka Kogyo K.K.] — AZOJI carvone amide, a trade name: Uniform AZ H-25, product made from Otsuka Chemistry.

[0044] From the polyvinyl chloride foam obtained in the example of trial 1 above-mentioned examples 1-3, and the example 1 of a comparison, the 3cmx7cm test piece was cut off, respectively, and the following deodorization trial was presented.

[0045] After hanging a test piece to a conical beaker, the water solution of the specified quantity was added so that an acetaldehyde, ammonia, or an acetic acid might be generated by the concentration of 100 ppm. After sealing with a SHIRON film, it was left for 60 minutes at the room temperature. The residual concentration (ppm) of the acetaldehyde of 60 minutes after, ammonia, and an acetic acid was measured with the gas detector.

[0046] Moreover, the residual concentration (ppm) of the acetaldehyde after 60 minutes pass as an example 2 of a comparison, without adding a test piece, ammonia, and an acetic acid was measured.

[0047] A result is shown in Table 2.

[0048]

[Table 2]

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
ADH濃度(%)	0.78	1.54	2.29	0	-
アセトアルデヒド(ppm)	2	1	0	97	100
アンモニア(ppm)	6	3	0	98	100
酢酸(ppm)	0	0	0	95	100

[0049] In addition, after saving the above-mentioned test piece for three months indoors, when the same trial as the above was presented, the engine performance almost equivalent to preservation before was shown.

[0050] Each component was mixed to homogeneity with the propeller type agitator by the blending ratio of coal (section) shown in the example 4 following table 3, and the deodorization nature resin constituent of this invention was manufactured.

[0051]

[Table 3]

材 料	部
塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体エマルジョン	100
ADH	0.5
ADH濃度(%)	2.70

[0052] In addition, the vinyl chloride-acrylic ester copolymer emulsions in Table 3 are trade name BINIBURAN 872 and a thing by Nissin Chemical Industry Co., Ltd.

[0053] The polyvinyl chloride system fizz constituent of the example 1 of a comparison and this presentation was applied to the flame-proofing paper for wallpaper. Thickness of a paint film was set to 0.24mm at spreading using the knife coating machine. This was left for 60 seconds in the 130-degree C air-heating furnace, the polyvinyl chloride was gelled, and the deodorization nature resin constituent of this invention further manufactured above on this was applied. Spreading was performed using the knife coating machine and coverage was taken as 15 g/m². Heated this for 60 seconds all over the 120-degree C hot-air-drying furnace, performed moisture removal (desiccation), heated for 70 seconds in the 200 more-degree C air-heating furnace the foaming agent was made to disassemble, and the polyvinyl chloride foam which foamed 4.2 times in the thickness direction was manufactured.

[0054] In example of comparison 3 example 4, except not using ADH, same actuation was performed and polyvinyl chloride foam was manufactured.

[0055] The same deodorization trial as the example 1 of a trial was performed using the polyvinyl chloride foam obtained in example of trial 2 example 4, and the example 3 of a comparison. A result is shown in Table 4.

[0056]

[Table 4]

	実施例 4	比較例 3
ADH濃度(%)	2.70	0
アセトアルデヒド(ppm)	0	89
アンモニア(ppm)	0	98
酢酸(ppm)	0	96

[0057] Other components except tolylene diisocyanate (TDI-80, a trade name: KOSUMONETO T-80, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make) were mixed to homogeneity with the propeller type high-speed agitator among the components shown in examples 5-6 and the example of comparison 4 following table 5, after adding tolylene diisocyanate subsequently and carrying out churning mixing for 20 seconds, it was left, foaming and hardening were performed and the urethane foam of consistency 30 kg/m³ was manufactured.

[0058]

[Table 5]

	実施例 5	実施例 6	比較例 4
2官能ポリオール	100	100	100
TDI-80	51	51	51
水	3.5	3.5	3.5
整泡剤	1	1	1
触媒(トリエチレンジアミン)	0.1	0.1	0.1
触媒(ジブチル錫ジラウレート)	0.25	0.25	0.25
ADH	4	8	-
ADH濃度(%)	2.50	4.91	-

[0059] In Table 5, 2 organic-functions polyol and a foam stabilizer are specifically as follows.

[0060] 2 organic-functions polyol — OHV-56, trade name EP-560, foam stabilizer by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. — A silicone foam stabilizer, trade name SH-190, product made from Toray Industries Silicone.

[0061] The same deodorization trial as the example 1 of a trial was performed using the urethane foam obtained in example of trial 3 examples 5-6, and the example 4 of a comparison. In addition, the 1g lump was cut off and it considered as the sample. A result is shown in Table 6.

[0062]

[Table 6]

	実施例 5	実施例 6	比較例 4
ADH濃度(%)	2.50	4.91	0
アセトアルデヒド(ppm)	1	0	98
アンモニア(ppm)	3	0	98
酢酸(ppm)	0	0	96

[0063] Each component (blending ratio of coal:section) shown in an example 7 and the example of comparison 5 following table 7 was mixed with the sand mill and the propeller type high-speed agitator, and the deodorization nature resin constituent was manufactured. This was applied to plaster board. Coverage considered as the amount from which the thickness after desiccation is set to 0.1mm, and used the roll brush for spreading. Then, it was left under the room temperature of 25 degrees C for 24 hours, and dried by removing moisture.

[0064]

[Table 7]

	実施例 7	比較例 5
ポリ酢酸ビニルエマルジョン	100	100
顔料(ルチル型二酸化チタン)	90	90
体质顔料(クレー)	40	40
体质顔料(タルク)	10	10
体质顔料(炭酸カルシウム)	50	50
分散剤	1.8	1.8
湿潤剤	0.8	0.8
増粘剤	45	45
造膜助剤	5	5
凍解安定剤	4	4
消泡剤	0.2	0.2
水	200	200
ADH	3	-

[0065] In addition, in Table 7, a polyvinyl acetate emulsion, a dispersant, a wetting agent, a thickener, a film formation assistant, a *** stabilizer, and defoaming agents are specifically as follows.

[0066] Polyvinyl-acetate emulsion — trade name: MOBINIRU 303 and Hoechst Composition

The 10% water-solution wetting-agent — trade name of dispersant — hexametaphosphoric-acid sodium: Triton CF-10, Rohm & Haas The 2% water-solution film-formation assistant — butyl rib torr acetate *** stabilizer — ethylene-glycol defoaming-agent — trade name of the thickener — methyl cellulose made from Hass: NOPUK NDW and Sannopuko, Inc.

[0067] The same deodorization trial as the example 1 of a trial was performed using the urethane foam obtained

in example of trial 4 example 7, and the example 5 of a comparison. In addition, the 1g lump was cut off and it considered as the sample. A result is shown in Table 8.

[0068]

[Table 8]

	実施例 7	比較例 5
A D H 濃度 (%)	1. 1 8	0
アセトアルデヒド(ppm)	0	9 9
アンモニア (ppm)	0	9 0
酢 酸 (ppm)	0	9 8

[0069] The above result shows having the deodorization engine performance excellent in the constituent of this invention.

[0070] From the urethane foam obtained in the example 7 and the example 5 of a comparison by the urethane foam list obtained in the polyvinyl chloride foam, the examples 5-6, and the example 4 of a comparison which were acquired in the polyvinyl chloride foam, the example 4, and the example 3 of a comparison which were acquired in the example of trial 5 above-mentioned examples 1-3, and the example 1 of a comparison, the 3cmx7cm test piece was cut off, respectively, and the following deodorization trial was presented.

[0071] After hanging a test piece to a conical beaker, the water solution of the specified quantity was added so that it might generate by the concentration whose formaldehyde is 30 ppm. After sealing with a SHIRON film, it was left for 60 minutes at the room temperature. The residual concentration (ppm) of the formaldehyde of 60 minutes after was measured with the gas detector.

[0072] Moreover, the residual concentration (ppm) of formaldehyde after 60 minutes pass as an example 2 of a comparison, without adding a test piece was measured.

[0073] A result is shown in Table 9.

[0074]

[Table 9]

	ホルムアルデヒド(ppm)
実施例 1	1
実施例 2	0
実施例 3	0
比較例 1	2 8
比較例 2	2 9
実施例 4	0
比較例 3	2 8
実施例 5	1
実施例 6	0
比較例 4	2 9
実施例 7	0
比較例 5	2 8

[0075] In addition, after saving the above-mentioned test piece for three months indoors, when the same trial as the above was presented, the engine performance almost equivalent to preservation before was shown.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36681

(43) 公開日 平成10年(1998)2月10日

(51) Int.Cl.⁶
C 08 L 101/00
C 08 K 5/24

識別記号 庁内整理番号

F I
C 08 L 101/00
C 08 K 5/24

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 3 O.L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-108443
(22) 出願日 平成9年(1997)4月25日
(31) 優先権主張番号 特願平8-106647
(32) 優先日 平8(1996)4月26日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000206901
大塚化学株式会社
大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(72) 発明者 前川 司
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島工場内
(72) 発明者 高尾 敏智
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島工場内
(72) 発明者 友龍 善久
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島工場内
(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 消臭性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、たばこの煙の悪臭成分、特にアセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等の消臭に顕著な効果を有し、しかも優れた消臭効果を長期間に亘って持続し得る消臭性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の消臭性樹脂組成物は、合成樹脂100重量部及びヒドラジド化合物0.2~20重量部を含有し、更に必要に応じて発泡剤0.2~30重量部を含有する樹脂組成物である。

しかしながら、これらの触媒を含有する従来のコーティング材は、使用初期には相応の消臭効果を発揮するが、その効果には寿命があり、長期的な持続性は期待できない。

【0005】更に上記の各種消臭手段では、たばこの悪臭成分の中でも大きな割合を占めるアセトアルデヒドや、新建材から分散気化するホルムアルデヒド等のアルデヒド類の除去効果が不充分であるという致命的欠点を有している。

10 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、新規な消臭性樹脂組成物を得ることに成功し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明は下記(1)及び(2)の消臭性樹脂組成物に係る。

【0008】(1) 合成樹脂100重量部及びヒドラジド化合物0.2~20重量部を含有する消臭性樹脂組成物(以下「第1組成物」という)。

20 【0009】(2) 合成樹脂100重量部、ヒドラジド化合物0.2~20重量部及び発泡剤0.2~30重量部を含有する消臭性樹脂組成物(以下「第2組成物」という)。

【0010】尚、特に断わらない限り、上記第1組成物及び第2組成物を併せて本発明の消臭性樹脂組成物という。

【0011】本発明の消臭性樹脂組成物は、たばこの煙の悪臭成分、特にアセトアルデヒドや、新建材から分散気化するホルムアルデヒド等のアルデヒド類の消臭に顕著な効果を有し、しかも優れた消臭効果が長期間に亘って持続するという好ましい特性を有している。

【0012】特に、本発明の第2組成物を発泡させて得られるコーティング膜及び成形品は、前記の好ましい特性がより一層顕著になる。

【0013】本発明の消臭性樹脂組成物が、このような顕著な効果を示すのは、ヒドラジド化合物中のヒドラジド基がアセトアルデヒド等の悪臭成分やホルムアルデヒド等と容易に結合することによる。更に前記の結合が水との反応で加水分解され、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等が再放出されるという性質を有していることから、一旦吸着されたアセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等の悪臭成分が空気中の微量な水分によって、人に嗅覚に感じない程度の濃度で徐々に再放出され、再びフリーになったヒドラジド基が新たな悪臭成分等を結合吸着することも寄与しているものと考えられる。

【0014】更に、本発明の第2組成物の効果がより一層優れているのは、発泡後のコーティング膜、成形品等の中に微細な気泡が均一に分散し、空気と接触する表面積が著しく増大することによるものと考えられる。

30 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の第1組成物において、合

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂100重量部及びヒドラジド化合物0.2~20重量部を含有する消臭性樹脂組成物。

【請求項2】 合成樹脂100重量部、ヒドラジド化合物0.2~20重量部及び発泡剤0.2~30重量部を含有する消臭性樹脂組成物。

【請求項3】 ヒドラジド化合物が、ジヒドラジド化合物及びポリヒドラジド化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載の消臭性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、消臭性樹脂組成物に関する。より詳しくは、本発明は、長期間に亘って優れた消臭効果を維持することができ、例えばコーティング材等として有用な消臭性樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】近年生活水準の著しい向上と共に、より快適な生活環境や作業環境が求められるようになり、種々の問題が提起されている。例えば、嫌煙運動が盛んになっている原因の一つには、たばこの煙に含まれるアセトアルデヒド、アンモニア、トリメチルアミン、メルカプタン、硫化水素等の多数の悪臭成分が毛髪、衣服、屋内の壁、家具、カーペットや自動車、電車等の乗り物の室内等に付着し、悪臭として残存することが挙げられる。また、最近の新築住宅においては、ホルムアルデヒド等の化学物質を含浸又は塗布した新建材が多用され、該化学物質が大量に気化分散して悪臭となり、生活環境を悪化させ、更に居住者の健康をも損なうことが大きな問題となっている。

【0003】このような悪臭を除去(消臭)する手段としては、空気清浄機、エアコン等の使用が一般的であるが、その効果は不充分である。このような機械的な消臭手段以外の方法についても種々の提案がなされている。例えば、改質により消臭機能を付与したアクリル樹脂を紡糸して繊維化し、これを加工して消臭性のカーペットやカーテンを製造することが行われている。しかしながら、この方法は、消臭効果が不充分であり、更にアクリル樹脂の改質に高コストを要するので、工業的に有利なものではない。

【0004】また、アクリル樹脂エマルジョン等の合成樹脂マトリックスと消臭性触媒とを含有する消臭性コーティング材を、各種の材質及び形状を有する基材に被覆することも行われている。代表的な消臭性触媒としては、例えば、パーライト、ゼオライト、シリカゲル、活性炭、硫酸第一鉄とL-アスコルビン酸との結合体等を挙げることができる。これらのうち、パーライト、ゼオライト、シリカゲル及び活性炭は、臭いを物理的に吸着する触媒である。一方、硫酸第一鉄とL-アスコルビン酸との結合体は、紫外線が当たると活性酸素が発生し、これが悪臭成分を酸化して消臭する機能を有している。

成樹脂としては特に制限されず、公知のものでよく、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、メタアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、ABS樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテルポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド等の熱可塑性樹脂、エボキシ樹脂、キシリソ樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、マレイソ酸樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等の熱硬化性樹脂等を挙げることができる。

【0016】これらの中でも、熱可塑性樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、メタアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、ABS樹脂等が好ましく、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン等が特に好ましい。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、エボキシ樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン等が好ましく、エボキシ樹脂、ポリウレタン等が特に好ましい。また、本発明においては、各種合成樹脂エマルジョンを使用することもできる。合成樹脂エマルジョンとしては、例えば酢酸ビニル重合体エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル重合体エマルジョン、酢酸ビニル-バーサテート共重合体エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体エマルジョン、アクリル酸エステル-スチレン共重合体エマルジョン、塩化ビニル重合体エマルジョン、ウレタン重合体エマルジョン、シリコーン重合体エマルジョン、エボキシ重合体エマルジョン等の乳化重合、溶液重合等により製造される合成樹脂エマルジョンを挙げることができる。

【0017】本発明の第1組成物において、ヒドラジド化合物としては特に制限されず、分子中に1個のヒドラジド基を有するモノヒドラジド化合物、分子中に2個のヒドラジド基を有するジヒドラジド化合物、分子中に3個以上のヒドラジド基を有するポリヒドラジド化合物等を挙げることができる。

【0018】モノヒドラジド化合物の具体例としては、例えば、一般式



〔式中、Rは水素原子、アルキル基又は置換基を有することのあるアリール基を示す。〕で表されるモノヒドラジド化合物を挙げることができる。

【0019】上記一般式(1)において、Rで示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、n-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘ

キシリル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基等の炭素数1～12の直鎖状アルキル基を挙げることができる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等を挙げることができ、これらの中でもフェニル基が好ましい。またアリール基の置換基としては、例えば、水酸基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、iso-ブロビル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、iso-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基等を挙げができる。

【0020】上記一般式(1)のヒドラジド化合物としては、より具体的には、ラウリル酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、ホルムヒドラジド、アセトイドヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド等を例示できる。

【0021】ジヒドラジド化合物の具体例としては、例えば、一般式



〔式中Xは基-CO-又は基-CO-A-CO-を示す。Aはアルキレン基又はアリーレン基を示す。〕で表わされるジヒドラジド化合物を挙げることができる。

【0022】上記一般式(2)において、Aで示されるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基等の炭素数1～12の直鎖状アルキレン基を挙げができる。アルキレン基の置換基としては、例えば水酸基等を挙げができる。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基等を挙げることができ、これらの中でもフェニレン基、ナフチレン基等が好ましい。アリーレン基の置換基としては、上記アリール基の置換基と同様のものを挙げができる。

【0023】上記一般式(2)のジヒドラジド化合物は、具体的には、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライイン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン-2酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、シグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リング酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、ダイマー酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド等の2塩基酸ジヒドラジド等が挙げられる。更に、特公平2-4607号公報に記載の各種2塩基酸ジヒドラジド化合物、2,4-ジヒドラジノ-6-メチルアミノ-sym-トリアジン等も本発明のジヒド

ラジドとして用いることができる。

【0024】ボリヒドラジド化合物は、具体的には、ボリアクリル酸ヒドラジド等を例示できる。

【0025】これらの中でも、ジヒドラジド化合物が好ましく、2塩基酸ジヒドラジドが特に好ましく、アジピン酸ジヒドラジドがより一層好ましい。

【0026】上記ヒドラジド化合物は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。本発明の第1組成物において、ヒドラジド化合物は、合成樹脂100重量部に対して通常0.2~20重量部、好ましくは0.5~10重量部配合される。0.2重量部未満では、長期的な消臭性能が低下する虞れがある。一方20重量部を越えると、成形して得られる物品の物性等が変化し、所望の用途に適用できない可能性がある。

【0027】本発明の第2組成物は、上記第1組成物に更に発泡剤を配合したものである。得られる組成物を加熱して発泡させることにより、発泡後のコーティング膜、成形品等の中に微細な気泡が均一に分散し、空気と接触する表面積が著しく増大し、消臭効果がより一層向上する。

【0028】発泡剤としては特に制限されず、使用する合成樹脂の種類や得られる消臭性発泡の使用目的等に応じて公知の有機系発泡剤及び無機系発泡剤の中から適宜選択して使用することができる。有機系発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾヘキサヒドロベンゾニトリル等のアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、p-トルエンスルホニルヒドラジド、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド、ジフェニルオキシド-4,4'-ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物、N,N-ジニトロベンタメチレンテトラミン、N,N'-ジニトロソ-N,N'-ジメチルテレフタルアミド等のニトロソ化合物、テレフタルアジド、p-tert-ブチルベンズアジド等のアジド系化合物等を挙げることができ、これらの中でもアゾ化合物が好ましく、アゾジカルボンアミドが更に好ましい。無機系発泡剤としては、例えば、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等を挙げることができる。また、二酸化炭素、フレオン、メチレンジクロライド、ベンタン、空気等の気体を用いることができる。例えば、ボリウレタンを発泡させるには、ボリウレタンに適量の水を添加すると、ボリウレタンの一成分であるイソシアネートと水とが反応して二酸化炭素が生成し、これにより発泡体が形成される。発泡剤の配合量は、合成樹脂100重量部に対して通常0.2~30重量部、好ましくは0.5~20重量部とするのがよい。0.2重量部未満では、発泡剤が分解して放出するガスの量が少なかったり、発泡に必要な気体状物の量又は反応によって発生する気体の量が少なくなるために、所望の発泡体が得られない虞れがあ

ある。一方30重量部を越えると、発泡剤が分解して放出するガスの量が多くなり、またガス圧も高くなるため、樹脂組成物がこのガス量、ガス圧に耐えられず発泡体の気泡が粗大になったり、膨張に対して樹脂が耐えられず気泡崩壊が生じたり、更に環境汚染や安全性に問題がある等の欠点が生ずる。

【0029】尚、第2組成物を発泡させて得られる発泡体の発泡倍率は、その消臭効果及びその持続性を考慮をすると、好ましくは1.2~60倍、より好ましくは1.5~50倍とするのがよい。

【0030】本発明の消臭性樹脂組成物において、合成樹脂との混合性をより一層向上させる目的で、上記ヒドラジド化合物にカップリング剤による表面処理を施すこともできる。

【0031】カップリング剤としては公知のものを使用でき、例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、リン系カップリング剤等を挙げることができる。シラン系カップリング剤の具体例としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)

γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ユレアドプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エボキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエボキシシラン系カップリング剤、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン等のビニルシラン系カップリング剤、 γ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン等のメルカブトシラン系カップリング剤、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシラン系カップリング剤、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等の一般式 RSi(O R')₃〔式中、Rは1個又は2個以上のハロゲン原子が置換してもよい炭素数1~4程度の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、R'は炭素数1~4程度の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。〕で表されるアルキルトリアルコキシシラン等を挙げることができる。

チタネート系カップリング剤の具体例としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス-イソデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス- n -デシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルビ

ロホスフェート) チタネート、テトライソプロビルーピス(ジオクチルホスファイト) チタネート、テトラオクチルーピス(ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)-ピス(ジトトリデシルホスファイト) チタネート、ビス(ジオクチルビロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルビロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロビルトリオクタノイルチタネート、イソプロビルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロビルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロビルトリ(ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロビルトリクミルフェニルチタネート、イソプロビルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル) チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等を挙げることができる。アルミニウム系カッブリング剤の具体例としては、例えば、アルミニウム モノアセチルアセトネート-ビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウム トリス(アセチルアセテート)、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等を挙げができる。リン系カッブリング剤としては、例えば、アクリロイルオキシエチルタルオキシエチルジエチルホスフェート、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルオキシエチル) ジエチルビロホスフェート、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルオキシエチル) メチルホスファイト、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルオキシエチル) ホスフェート、ジ(アクリロイルオキシエチルタルオキシエチル) ビロホスフェート、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルオキシエチル) ホスファイト、メタクリロイルオキシエチルマレオキシエチルジエチルホスフェート、ジ(アクリロイルオキシエチルマレオキシエチル) ジエチルビロホスフェート、ジ(メタクリロイルオキシエチルマレオキシエチル) エチルホスファイト、ジ(アクリロイルオキシエチルマレオキシエチル) ホスフェート、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルスクリンオキシエチルジエチルホスフェート、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルスクリンオキシエチル) ジメチルビロホスフェート、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルスクリンオキシエチル) エチルホスファイト、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルスクリンオキシエチル) ホスフェート、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルスクリンオキシエチル) ビロホスフェート、ジ(メタクリロイルオキシエチルタルスクリンオキシエチル) ホスファイト、ジ(N-アクリルアミノメチル) ホスファイト、ジ(N-アクリルアミノメチル) ビロホスフェート、ジ(N-アクリルアミノメチル) ホスフェート等を挙げができる。上記カッブリング剤の中でもシラン系カッブリング剤、アルミニウム系カッブリング剤

等が好ましい。斯かるカッブリング剤は1種を単独で又は2種以上を混合して使用され得る。カッブリング剤を用いて表面処理を行うに当っては、例えば、湿式法、乾式法等の従来公知の各種方法をいずれも採用できる。

【0032】本発明の消臭性樹脂組成物には、上記必須成分の他に、強化材及び/又は充填剤として、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、ホワイトカーボン、カーボンブラック等の公知の無機質充填剤、チタン酸カリウムウィスカー、珪酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、ホウ酸マグネシウムウィスcker、珪酸亜鉛ウィスcker等の無機ウィスckerが含まれていてもよい。

【0033】更に、本発明の消臭性樹脂組成物には、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、難燃剤、着色剤、防黴剤等の公知のプラスチック添加剤が含まれていてもよい。

【0034】本発明の消臭性樹脂組成物は、上記各成分を所定量配合し、混合する等の従来公知の方法に従って製造できる。

【0035】本発明の消臭性樹脂組成物は、通常合成樹脂に、ヒドロジド化合物の粉末、有機溶媒への分散液(ヒドロジド化合物を有機溶媒に分散した液)、水溶液、乳化物等を添加した形態で使用される。尚、有機溶媒への分散液、水溶液及び乳化物は、それ自体、例えば紙及び紙製品(例えば、壁紙等)、繊維及び繊維製品(例えば、不織布等)、合成樹脂及びその成形品(例えば、フィルム、シート等)、木材及び木質製品(例えば、化粧板、合板等の建材)等の適当な基剤に塗布又は含浸させることができ、それによりある程度の消臭効果が付与されることとは言うまでもない。

【0036】合成樹脂にヒドロジド化合物の粉末を添加した形態の本発明消臭性樹脂組成物は、公知の方法に従って、適当な材質及び形状の基剤にコーティングしたり、任意の形状の成形品に成形することができる。ここで、本発明の消臭性樹脂組成物を適用し得る基剤としては、特に制限されず、紙製品(例えば、壁紙等)、繊維及び繊維製品(例えば、不織布等)、合成樹脂及びその成形品(例えば、フィルム、シート等)、木材及び木質製品(例えば、化粧板、合板等の建材)、金属、セラミックス等を挙げができる。より具体的には、例えば、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンに本発明の消臭性樹脂組成物を添加混合し、成形することにより、消臭性を有する成形品を得ることができる。該成形品の具体例としては、例えば、エアコンや空気清浄機用のエアフィルター、フィルム、シート等を挙げができる。また合成樹脂のうち、好ましくは尿素樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂等のホルムアルデヒドを発生し易い合成樹脂に、ヒドロジド化合物を添加混合した本発明の消臭性樹脂組成物は、接着剤や塗料として有用である。

【0037】合成樹脂にヒドラジド化合物の有機溶媒への分散液を添加した形態の本発明消臭性樹脂組成物は、合成樹脂にヒドラジド化合物の粉末を添加混合した形態の本発明消臭性樹脂組成物と同様の用途に使用できる。

【0038】合成樹脂、好ましくは合成樹脂エマルジョンにヒドラジド化合物の乳化物を添加混合した形態の本発明消臭性樹脂組成物は、例えば、接着剤、表面処理剤（塗料）、合成樹脂への添加剤等として使用できる。適用し得る基剤としては、合成樹脂にヒドラジド化合物の粉末を添加混合した形態の本発明消臭性樹脂組成物の場合と同様でよい。本発明組成物を接着剤として用いる場合には、合成樹脂として、水性の合成樹脂エマルジョンが好ましく、酢酸ビニル樹脂系エマルジョン、アクリル樹脂系エマルジョン、デンプン等の水溶性天然高分子化合物の水溶液等が特に好ましい。また、紙及び紙製品、繊維及び繊維製品、木材及び木質製品、樹脂成形品等への本発明組成物の適用は、例えば塗布、含浸等で行えばよい。より具体的な一例として、壁紙への適用について、合成樹脂シート（例えば塩化ビニル樹脂シート）と不燃紙とから構成されたものを例にとって説明すれば、本発明組成物を合成樹脂に添加混合してシート化したり、合成樹脂シートの表面に塗布したり、或いは不燃紙に含浸又は塗布したりすることができる。また、本発明組成物を、合成樹脂シートと不燃紙とを積層する際の接*

成 分	実 施 例			比較例 1
	1	2	3	
ポリ塩化ビニル	100	100	100	100
可塑剤(DOP)	60	60	60	60
安定剤	2.5	2.5	2.5	2.5
顔料(ルチル型二酸化チタン)	10	10	10	10
充填剤(炭酸カルシウム)	75	75	75	75
着色剤(ミネラルターペン)	5	5	5	5
発泡剤	3	3	3	3
A DH	2	4	6	-
A DH濃度(%)	0.78	1.54	2.29	-
発泡倍率	4.2	4.0	3.9	4.0

【0042】表1において、ポリ塩化ビニル、安定剤及び発泡剤は具体的には次のものである。

【0043】ポリ塩化ビニル…ペーストポリ塩化ビニル、平均重合度750、商品名：PSL-675、鐘淵化学工業（株）製

安定剤…Ca-Na-Zn系複合安定剤、商品名：マークFL-22、旭電化工業（株）製

発泡剤…アゾジカルボンアミド、商品名：ユニフォームAZ-H-25、大塚化学（株）製。

【0044】試験例1

上記実施例1～3及び比較例1で得られたポリ塩化ビニル発泡体から、それぞれ3cm×7cmの試験片を切り取り、下記の消臭試験に供した。

*着剤として使用することもできる。また、不織布に本発明組成物を塗布又は含浸させれば、エアコンや空気清浄機用のエアフィルターとして使用できる。

【0039】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。以下において、「部」と「%」であるのは、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味するものとする。

【0040】実施例1～3及び比較例1

- 10 下記表1に示す配合割合（部）の各成分を、プロペラ式高速攪拌機にて混合し、更にホモジナイザーにて乳化及び混合を行い、ペースト状のポリ塩化ビニル組成物を調製した。このポリ塩化ビニル組成物を、ナイフコーナーにて壁紙用防炎紙に約0.24mmの厚さに塗布し、135℃の熱風炉にて60秒間放置して該組成物のゲル化を行い、更に200℃の熱風炉中で80秒間放置して該組成物中の発泡剤を分解させ、厚み方向に約4倍発泡したポリ塩化ビニル発泡体を製造した。得られたポリ塩化ビニル発泡体の発泡倍率を表1に併記する。尚、表1において、ADHあるのはアジピン酸ジヒドラジドを意味する（以下同じ）。

【0041】

【表1】

【0045】コニカルビーカーに試験片を吊した後、アセトアルデヒド、アンモニア又は酢酸が100ppmの濃度で発生するように、所定量の水溶液を加えた。シリコンフィルムにて密閉した後、室温にて60分間放置した。ガス検知管により60分後におけるアセトアルデヒド、アンモニア及び酢酸の残留濃度(ppm)を測定した。

【0046】また、比較例2として、試験片を加えずに60分経過した後におけるアセトアルデヒド、アンモニア及び酢酸の残留濃度(ppm)を測定した。

【0047】結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
ADH濃度(%)	0.78	1.54	2.29	0	-
アセトアルデヒド(ppm)	2	1	0	97	100
アンモニア(ppm)	6	3	0	98	100
酢酸(ppm)	0	0	0	95	100

[0049] 尚、上記試験片を室内で3ヵ月保存した後、上記と同じ試験に供したところ、保存前とほぼ同等の性能を示した。

[0050] 実施例4

下記表3に示す配合割合(部)で各成分をプロペラ式攪拌機にて均一に混合し、本発明の消臭性樹脂組成物を製造した。

* 搅拌機にて均一に混合し、本発明の消臭性樹脂組成物を製造した。

[0051]

10 [表3]

材 料	部
塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体エマルジョン	100
ADH	0.5
ADH濃度(%)	2.70

[0052] 尚、表3における塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体エマルジョンは、商品名：ビニプラン872、日信化学工業(株)製のものである。

[0053] 比較例1と同組成のポリ塩化ビニル系発泡性組成物を壁紙用防炎紙に塗布した。塗布にはナイフコーターを用い、塗膜の厚みは0.24mmとした。これを、130°Cの熱風炉中に60秒間放置し、ポリ塩化ビニルをゲル化し、更にこの上に上記で製造した本発明の消臭性樹脂組成物を塗布した。塗布はナイフコーターを用いて行い、塗布量は15g/m²とした。これを120°Cの熱風乾燥炉中で60秒間加熱して水分除去(乾燥)を行い、更に200°Cの熱風炉中で70秒間加熱して発泡剤を分解させ、厚み方向で4.2倍に発泡したポリ塩化ビニル発泡体を製造した。

[0054] 比較例3

実施例4において、ADHを使用しない以外は同様の操作を行い、ポリ塩化ビニル発泡体を製造した。

[0055] 試験例2

実施例4及び比較例3で得られたポリ塩化ビニル発泡体を用い、試験例1と同様の消臭試験を行った。結果を表※

※4に示す。

[0056]

[表4]

	実施例4	比較例3
ADH濃度(%)	2.70	0
アセトアルデヒド(ppm)	0	89
アンモニア(ppm)	0	98
酢酸(ppm)	0	96

[0057] 実施例5～6及び比較例4

下記表5に示した成分のうち、トリレンジイソシアネート(TDI-80、商品名：コスモネットT-80、三井東圧化学(株)製)を除く他の成分をプロペラ式高速攪拌機にて均一に混合し、次いでトリレンジイソシアネートを加えて20秒間攪拌混合した後、放置して発泡と硬化を行い、密度30kg/m³のウレタンフォームを製造した。

[0058]

[表5]

	実施例5	実施例6	比較例4
2官能ポリオール	100	100	100
TDI-80	51	51	51
水	3.5	3.5	3.5
整泡剤	1	1	1
触媒(トリエチレンジアミン)	0.1	0.1	0.1
触媒(ジブチル酰ジラウレート)	0.25	0.25	0.25
ADH	4	8	-
ADH濃度(%)	2.50	4.91	-

[0059] 表5において、2官能ポリオール及び整泡剤は、具体的には次のものである。

[0060] 2官能ポリオール…OHV-56、商品名：EP-560、三井東圧化学(株)製

整泡剤…シリコーン整泡剤、商品名：SH-190、東

レシリコーン(株)製。

[0061] 試験例3

実施例5～6及び比較例4で得られたウレタンフォームを用い、試験例1と同様の消臭試験を行った。尚、1gの塊を切り取り、試料とした。結果を表6に示す。

【0062】

＊＊【表6】

	実施例5	実施例6	比較例4
ADH濃度(%)	2.50	4.91	0
アセトアルデヒド(ppm)	1	0	98
アンモニア(ppm)	3	0	98
酢酸(ppm)	0	0	96

【0063】実施例7及び比較例5

下記表7に示す各成分(配合割合:部)をサンドミル及びプロペラ式高速攪拌機にて混合し、消臭性樹脂組成物を製造した。これを石膏ボードに塗布した。塗布量は乾燥後の膜厚が0.1mmとなる量とし、塗布にはロール刷毛を用いた。その後、25℃の室温下に24時間放置し、水分を除去して乾燥を行った。

【0064】

【表7】

	実施例7	比較例5
ポリ酢酸ビニルエマルジョン	100	100
顔料(ルチル型二酸化チタン)	90	90
体质顔料(クレー)	40	40
体质顔料(タルク)	10	10
体质顔料(炭酸カルシウム)	50	50
分散剤	1.8	1.8
湿潤剤	0.8	0.8
増粘剤	45	45
造膜助剤	5	5
凍解安定剤	4	4
消泡剤	0.2	0.2
水	200	200
ADH	3	-

【0065】尚、表7において、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、分散剤、湿潤剤、増粘剤、造膜助剤、凍解安定剤及び消泡剤は具体的には以下のものである。

【0066】ポリ酢酸ビニルエマルジョン…商品名:モビニール303、ヘキスト合成(株)

分散剤…ヘキサメタリン酸ナトリウムの10%水溶液
湿潤剤…商品名:トリトンCF-10、Rohm &

Hass社製

増粘剤…メチルセルロースの2%水溶液

造膜助剤…ブチルカルビトルアセテート

凍解安定剤…エチレングリコール

消泡剤…商品名:ノブコNDW、サンノブコ(株)。

【0067】試験例4

実施例7及び比較例5で得られたウレタンフォームを用い、試験例1と同様の消臭試験を行った。尚、1gの塊を切り取り、試料とした。結果を表8に示す。

【0068】

【表8】

	実施例7	比較例5
ADH濃度(%)	1.18	0
アセトアルデヒド(ppm)	0	99
アンモニア(ppm)	0	99
酢酸(ppm)	0	98

【0069】以上の結果から、本発明の組成物が優れた消臭性能を有していることが判る。

【0070】試験例5

上記実施例1～3及び比較例1で得られたポリ塩化ビニル発泡体、実施例4及び比較例3で得られたポリ塩化ビニル発泡体、実施例5～6及び比較例4で得られたウレタンフォーム並びに実施例7及び比較例5で得られたウレタンフォームから、それぞれ3cm×7cmの試験片を切り取り、下記の消臭試験に供した。

【0071】コニカルビーカーに試験片を吊した後、ホルムアルデヒドが30ppmの濃度で発生するように、所定量の水溶液を加えた。シーロンフィルムにて密閉した後、室温にて60分間放置した。ガス検知管により60分後におけるホルムアルデヒドの残留濃度(ppm)を測定した。

【0072】また、比較例2として、試験片を加えずに60分経過した後におけるホルムアルデヒドの残留濃度(ppm)を測定した。

【0073】結果を表9に示す。

【0074】

【表9】

	ホルムアルデヒド(ppm)
実施例1	1
実施例2	0
実施例3	0
比較例1	28
比較例2	29
実施例4	0
比較例3	28
実施例5	1
実施例6	0
比較例4	29
実施例7	0
比較例5	28

【0075】尚、上記試験片を室内で3ヵ月保存した後、上記と同じ試験に供したところ、保存前とほぼ同等の性能を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 神谷 一先
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島工場内

(72)発明者 阿部 吉伸
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島工場内

THIS PAGE BLANK (USPTO)